

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-152535  
(43)Date of publication of application : 09.06.1998

(51)Int.CI. C08F279/02  
C08F 2/44  
C08L 51/04  
//(C08F279/02  
C08F212:04 )

(21)Application number : 08-315082 (71)Applicant : UBE IND LTD  
(22)Date of filing : 26.11.1996 (72)Inventor : ASAKURA YOSHIO  
WADA TAKASHI

## (54) IMPACT RESISTANT POLYSTYRENE-BASED RESIN COMPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an impact resistant polystyrene-based resin composition having simultaneously improved impact resistant properties and glossing properties in good balance.

SOLUTION: This impact resistant polystyrene-based resin composition includes 1-25wt.% rubbery polymer of a high cis-high vinyl polybutadiene comprising 65-95% cis-1,4 structure and 30-4wt.% vinyl structure, and the relation of the cis-1,4 structure and 1, 2 structure in the rubbery polymer represented by the formula  $\beta=P1,2-1,4/2 \times P1,2 \times P1,4$  [P1,2 is a content of the 1, 2 structure; P1,4 is a content of the 1, 4 structure and P1,2-1,4 is a content of (1, 2 structure) and (1, 4 structure) dyad chains in the whole dyad chain] satisfies the formula  $1.0 < \beta \leq 1.43$ . Further, the value of 5%SV/ML1+4 in the relation between 5% styrene solution viscosity (5% SV) and a Mooney viscosity (ML1+4) is within the range of 2.0 to 7.0.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.06.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-152535

(43) 公開日 平成10年(1998)6月9日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
 C 08 F 279/02  
 2/44  
 C 08 L 51/04  
 // (C 08 F 279/02  
 212:04)

識別記号

F I  
 C 08 F 279/02  
 2/44  
 C 08 L 51/04

Publication date: June 9, 1998

C

審査請求 未請求 請求項の数1 O.L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平8-315082  
 (22) 出願日 平成8年(1996)11月26日

(71) 出願人 000000206  
 宇部興産株式会社  
 山口県宇部市西本町1丁目12番32号  
 (72) 発明者 朝倉 好男  
 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興  
 産株式会社千葉石油化学工場内  
 (72) 発明者 和田 隆  
 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興  
 産株式会社千葉石油化学工場内

(54) 【発明の名称】 耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物

## (57) 【要約】

【課題】 耐衝撃性能及び光沢性能を同時にバランス良く改良した耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物の提供を目的とする。

【解決手段】 耐衝撃性スチレン系樹脂組成物において、ゴム状ポリマーが1～25重量%であり、ゴム状ポリマーのシス-1, 4構造が65～95%であり、ビニル構造が30～4%で構成された高シス-高ビニルBRで、ゴム状ポリマーのシス-1, 4構造と1, 2構造の関係が $\beta = P_{1,2-1,4} / 2 \times P_{1,2} \times P_{1,4}$  ( $P_{1,2}$  は1, 2構造含有率、 $P_{1,4}$  は1, 4構造含有率を示し、 $P_{1,2-1,4}$  は全ダイアド連鎖中の(1, 2構造)

(1, 4構造) ダイアド連鎖の含有率を示す) なる関係式において、 $1.0 < \beta \leq 1.43$  を満足する範囲にあり、ゴム状ポリマーの25°Cにおける5%スチレン溶液粘度(5%SV)とムーニー粘度(ML<sub>1,4</sub>)関係式が $5\%SV / ML_{1,4} = 2.0 \sim 7.0$  を満足する範囲にあることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ゴム状ポリマーを分散粒子として含有するゴム変成した耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物において、

(1) ゴム状ポリマーが1～25重量%であり、  
(2) ゴム状ポリマーのシス-1, 4構造が65～95%

$$\beta = P_{1,2-1,4} / (2 \times P_{1,2} \times P_{1,4}) \quad (A)$$

〔式中、 $P_{1,2}$  は1, 2構造含有率を示し、 $P_{1,4}$  は1, 4構造含有率を示し、 $P_{1,2-1,4}$  は全ダイアップ連鎖中の(1, 2構造)(1, 4構造)ダイアップ連鎖の含有率を示す。〕

※

※ %であり、1, 2構造が30～4%で構成された高シス-高ビニルポリブタジエンであり、  
(3) ゴム状ポリマーの1, 4構造と1, 2構造の関係が下式(A)で表される $\beta$ 値が  $1.0 < \beta \leq 1.43$

を満足する範囲にあり、

ことを特徴とする耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、耐衝撃性能及び光沢性能がバランスよく改良されたゴム変成耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】スチレンモノマーにポリブタジエンを添加してラジカル重合して得られる共重合体は、ポリスチレンの持つ優れた特性に加えて耐衝撃も改良された耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物として広く知られている。この耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物を製造するために用いられるゴム変成剤としては、一般にはアルキルリチウムを触媒として1, 3-ブタジエンを重合して得られるシス-1, 4構造が30～35%、ビニル構造が10～20%であり、トランス-1, 4構造が50～60%である低シスポリブタジエン(以下、低シスBR)とコバルト、チタン或いはニッケル系触媒により1, 3-ブタジエンを重合して得られるシス-1, 4構造が90～98%、ビニル構造が1～5%であり、トランス-1, 4構造が1～5%である高シスポリブタジエン(以下、高シスBR)がある。一方、メチルアルミニオキサン(以下、MAO)とチタン系メタロセン錯体、ブロキシチタネット化合物又は遷移金属のアセチルアセトン錯体を組合せた触媒、即ちMAO-CpTiCl<sub>2</sub>，[CpTi(OBu)<sub>3</sub>，Ti(OBu)<sub>4</sub>]触媒系[Makromol. Symp. 89, 383 (1995)]や、MAO-CpVCl<sub>2</sub>，(Cp, VCl)触媒系[Polymer, 37, 383 (1996)]又はMAO-Cr(acac)<sub>3</sub>，[V(acac)<sub>3</sub>，Fe(acac)<sub>3</sub>]触媒系[IRC-95 Kobe, Preprint, 25C-4 (1995)]を使用して高シス-高ビニルBRが得られたと報告されているが、いずれも触媒活性が低くポリマー濃度も低い。又、特公昭62-16201号公報にはコバルト系触媒に二価アルコールを添加して得られた高シス-高ビニルBRを利用した耐衝撃性ポリスチレン樹脂組成物が報告されているが、触媒活性やポリマー濃度も低いので工業的ではな

※ (4) ゴム状ポリマーの25℃における5%スチレン溶液粘度(5%SV)とムーニー粘度(ML<sub>1,4</sub>)の関係式が下式(B)を満足する範囲にある

※  $= 2.0 \sim 7.0 \quad (B)$

い。更に特公昭56-50894号公報及び特開昭55-129403号公報には有機リン化合物を添加しても高シス-高ビニルBRが得られたと報告されているが、いずれも触媒活性が低くポリマー濃度も低い。

【0003】高シスBRの特徴はガラス転移温度(通常-95～-110℃)が低いため低温特性に優れるものの、低ビニル構造含有量に起因するためスチレンモノマーとの反応性(グラフト率)が低く、高シスBRを用いて得られる耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物は、アイソット衝撃性に優れるがゴム粒子の小粒径化(光沢性)・面耐衝撃性(デュポン衝撃性)の点で十分満足できるものではない。他方、低シスBRはガラス転移温度(通常-75～-95℃)が高く、高ビニル構造含有量に起因するためスチレンモノマーとの反応性(グラフト率)が高く、低シスBRを用いて得られる耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物はゴム粒子の小粒径化・面耐衝撃性が優れるものの、アイソット衝撃性・低温特性の点で十分満足できるものではない。最近、BRを耐衝撃性ポリスチレン用ゴムに使用する場合には、高シスBRの特性を保持し、且つ低シスBRの特性を保持すると共に、耐衝撃性能と光沢性能のバランスしたBRの開発が強く望まれている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、上記の耐衝撃性能及び光沢性能を同時にバランス良く改良した耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物を提供すること目的とする。

## 【0005】

【課題を解決のための手段】この発明によれば、ゴム状ポリマーを分散粒子として含有するゴム変成した耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物において、(1) ゴム状ポリマーが1～25重量%であり、(2) ゴム状ポリマーのシス-1, 4構造が95～65%であり、ビニル構造が4～30%で構成された高シス-高ビニルポリブタジエンであり、(3) ゴム状ポリマーの1, 4構造と1, 2構造の関係が下式(A)で表される $\beta$ 値が  $1.0 < \beta \leq 1.43$  を満足する範囲にあり、

$$\beta = P_{1,2-1,4} / (2 \times P_{1,2} \times P_{1,4})$$

〔式中、 $P_{1,2}$  は 1, 2 構造含有率を示し、 $P_{1,4}$  は 1, 4 構造含有率を示し、 $P_{1,2-1,4}$  は全ダイアッダ連鎖中の (1, 2 構造) (1, 4 構造) ダイアッダ連鎖の含有率を示す。〕、(4) ゴム状ポリマーの 25 °C における 5% スチレン溶液粘度 (5% SV) とムーニー粘度 (ML<sub>1,1</sub>) の関係式が下式 (B) を満足する範囲にある

$$5\% SV / ML_{1,1} = 2.0 \sim 7.0$$

(B)

ことを特徴とする耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物が提供される。

#### 【発明の実施の形態】

【0006】次にこの発明の構成成分について具体的に説明する。

(1) 成分について説明する。(1) 成分は耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物におけるゴム状ポリマーでその含有率が 1 ~ 25 重量% である。ゴム状ポリマーの含有率が 1 重量% 未満では、この発明の効果は得られないし、ゴム状ポリマーの含有率が増大すると共に樹脂の耐衝撃性は向上するが、25 重量% を越えると、スチレン溶液の高粘度化によりゴム粒子径の制御が困難となり、この発明の効果は発現できず工業的な利用価値を失う。ゴム状ポリマーの含有率は、耐衝撃性、光沢性、耐熱性、低温特性、硬度、流動性及び引張特性などに影響するので、必要最小限であることが好ましい。好ましくは 5 ~ 15% 重量が好適である。通常の耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物の製造法としては、ゴム状ポリマーの存在下にスチレンモノマーの重合を行う方法が採用され、塊状重合法や塊状懸濁重合法が経済的に有利な方法である。製造時に必要に応じて上記ゴム状ポリマーの他に、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-ブロビレン、エチレン-酢酸ビニル、アクリル系ゴムなどを上記ゴム状ポリマーに対して 50 重量% 以内併用することができる。又、これらの方法によって製造された樹脂をブレンドしてよい。更に、これらの方法によって製造されたゴム変成ポリスチレン系樹脂を含まないポリスチレン系樹脂を混合して製造してもよい。上記の塊状重合法として 1 例を挙げて説明すると、スチレンモノマー (9 9 ~ 75 重量%) にゴム状ポリマー (1 ~ 25 重量%) を溶解させ、場合によっては溶剤、分子量調節剤、重合開始剤などを添加して、10 ~ 40% のスチレンモノマー転化率までゴム状ポリマーを分散した粒子に転化させる。このゴム粒子が生成するまではゴム相が連続相を形成している。更に重合を継続してゴム粒子として分散相になる相の転換 (粒子化工程) を経て 50 ~ 99% の転化率まで重合して耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物が製造される。

$$\beta = P_{1,2-1,4} / (2 \times P_{1,2} \times P_{1,4}) \quad (A)$$

式中の $P_{1,2}$  は 1, 2 構造含有率を示し、 $P_{1,4}$  は 1, 4 構造含有率を示し、 $P_{1,2-1,4}$  は全ダイアッダ連鎖中

$$(A)$$

\* 【0007】この発明で言うゴム状ポリマーの分散粒子 (ゴム粒子) は、樹脂中に分散された粒子で、ゴム状ポリマーとポリスチレン系樹脂組成物よりなり、ポリスチレン系樹脂はゴム状ポリマーにグラフト結合したり、或いはグラフト結合せずに吸着されている。この発明で言うゴム状ポリマーの分散粒子径は 0.5 ~ 7.0 μm の範囲であり、好ましくは 1.0 ~ 3.0 μm の範囲である。より好ましくは、1.0 ~ 2.0 μm の範囲である。特に高光沢グレード用としては 0.7 ~ 1.5 μm の範囲のものが好ましい。この範囲以外では、この発明の目的を達成できないので好ましくない。

【0008】(2) 成分について説明する。(2) 成分は、ゴム状ポリマーのシス-1, 4 構造が 65 ~ 95% であり、ビニル構造が 4 ~ 30% で構成された高シス-高ビニルポリブタジエン (以下、HC-HVBR) である。このような構成において、この発明の目的を達成することが出来るので、このように構成されることが好ましい。

【0009】(3) 成分について説明する。(3) 成分は  $\beta$  値についてである。即ち、 $1.0 < \beta \leq 1.43$ 。この発明の HC-HVBR の  $\beta$  値は、ポリブタジエン中の 1, 2 構造と 1, 4 構造の分布を状態を示すパラメーターである。即ち、 $\beta = 1$  の場合は 1, 2 構造と 1, 4 構造が完全にランダム状態で分布していることを表している。 $\beta > 1$  では 1, 2 構造と 1, 4 構造が交互に連なってダイアッダ連鎖が、完全ランダム分布の場合より多く存在していることを表している。逆に、 $\beta < 1$  では 1, 2 構造と 1, 4 構造がそれぞれブロック的に連なっているダイアッダ連鎖が、完全ランダム分布の場合より多く存在していることを表している。この発明の HC-HVBR の  $\beta$  値が  $1.0 < \beta \leq 1.43$ 、好ましくは  $1.0 < \beta \leq 1.25$  を満足する範囲にあり、1, 2 構造と 1, 4 構造が交互に連なっているダイアッダ連鎖の割合が、完全ランダム分布の場合より多いことを特徴とするものである。それ故に、この発明の HC-HVBR は、従来知られていた耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物の製造に適したポリブタジエンに対して更なる優れた効果を発現することができる。

【0010】この発明で規定する HC-HVBR の  $\beta$  値は、Macromolecules, 20, 2418 (1987) 記載の解析方法を参考にして、<sup>13</sup>C-NMR スペクトルから 1, 2 構造含有率、シス-1, 4 構造含有率、トランス-1, 4 構造含有率、(1, 2 構造) (1, 4 構造) ダイアッダ連鎖の含有率を求めて、下記で定義される  $P_{1,2}$ 、 $P_{1,4}$  及び  $P_{1,2-1,4}$  より算出されたものである。

$$\times P_{1,4}) \quad (A)$$

の (1, 2 構造) (1, 4 構造) ダイアッダ連鎖の含有率を示す。<sup>13</sup>C-NMR スペクトルの測定条件は以下の

通りである。

装置：日本電子製 EX-400型 FT-NMR  
 サンプル濃度：10%，  $\sigma$ -ジクロルベンゼン/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (4/1) 溶媒  
 5 mmΦ チューブ使用  
 観測幅：2 kHz 内部基準：TMS 測定温度：130°C  
 測定法：プロトンノイズデスカップリング  
 データポイント：32 k 積算回数：5,000回  
 パルス繰り返し：3秒 (45°)

【0011】次に(4)について説明する。この発明のゴム状のHC-HVBRの分子量や分岐度及びムーニー粘度 (ML<sub>1,4</sub>) は特に限定するものではないが、25°Cで測定した5重量%のスチレン溶液粘度 (5%SV) が20~500センチポイズ (cps)、好ましくは30~200 cpsの範囲のものが好ましい。5%SVが20 cps未満では、得られる耐衝撃性ポリスチレン系\*

5%SV/ML<sub>1,4</sub> = 2.0~7.0 (B)  
 好ましくは5%SV/ML<sub>1,4</sub> = 3.0~6.0である。この範囲以外では、この発明の目的を達成できない。

【0012】次に上記のゴム状ポリマーを得る触媒成分について説明する。触媒成分は、この発明のゴム状ポリマーのHC-HVBRの製造触媒である。即ち、(a) 周期表第5族遷移金属化合物のメタロセン型錯体、及び※

(1) RMX<sub>3-n</sub> · L<sub>n</sub>,  
 (3) RM(O)X<sub>2</sub>,

などの一般式で示される化合物が挙げられる。上記式でRはシクロペンタジエニル基及びその置換シクロペンタジエニル基、インデニル基及びその置換インデニル基、シリルシクロペンタジエニル基又はフルオレニル基である。aは0、1又は2である。nは1又は2である。Mは周期表第5族遷移金属化合物を示す。具体的にはバナジウム(V)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)であり、好ましくはバナジウムである。Xは水素、ハロゲン(フッ素、塩素、臭素、沃素が挙げられる)、炭素数1~20の炭化水素基(メチル、エチル、n-ブロビル、iso-ブロビル、n-ブチル、iso-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ヘキシルなどの直鎖状炭化水素基又は分岐状炭化水素基、フェニル、トリル、ナフチル、ベンジルなどの芳香族炭化水素基、更にトリメチルシリルなどのケイ素原子を含有する炭化水素基なども含む)、アルゴキシル基(メトキシル基、エトキシル基、フェノキシル基、ブロボキシル基、ブトキシル基、アミルオキシル基、ヘキシルオキシル基、オクチルオキシル基、2-エチルヘキシルオキシル基、チオメトキシル基など)又はアミノ基(ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジイソブロビルアミノ基など)を示す。上記の中でもXとしては、フッ素・塩素・臭素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、メトキシル基、エトキシル基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などが好ましい。しは、対電子を有し、金属に配位できるルイス塩基性の一般的な無機・

\*樹脂組成物の耐衝撃性が劣ると共に、ゴム状ポリマーの製造時における乾燥が困難である。また、5%SVが500 cpsを超えると、耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物の製造の際に溶液粘度が高くなり過ぎて重合コントロールが困難になり工業的に不利である。ML<sub>1,4</sub>は、5%SVとML<sub>1,4</sub>の関係 (5%SV/ML<sub>1,4</sub>) が次式で示される範囲のものが好ましい。

$$10 \leq \frac{5\%SV}{ML_{1,4}} \leq 7.0$$

※(b) 非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物及び/又はアルミノキサンからなる触媒系である。

【0013】この発明の触媒成分を更に具体的に説明する。

(a) 周期表第5族遷移金属化合物のメタロセン型錯体としては、

$$(2) R<sub>n</sub> MX<sub>3-n</sub> · L<sub>n</sub>,$$

$$(4) R<sub>n</sub> MX<sub>3-n</sub> (NR')<sub>2</sub>,$$

有機化合物であるルイス塩基である。その中でも活性水素を有しない化合物が特に好ましく、具体的にはビリジン、トリエチルアミン、トリブツルアミン、又はジメチルアミンなどの第3アミン、メタノール、エタノールなどのアルコール、トリメチルfosfin、トリエチルfosfin、トリブチルfosfin、又はトリフェニルfosfinなどの第3fosfin、アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトンなどのケトン、N,N-ジメチルフルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルフルムアミド、N,N-ジエチルアセトアミドなどのN,N-ジアルキルアミド、エチルエーテル、ブチルエーテル、イソブロピルエーテル、ベンジルエーテル、テトラヒドロフラン、ポリエチレングリコールジメチルエーテル類、アニゾール、フェネトールなどのエーテルなどが挙げられる。エステル化合物、シリルオキシル化合物も含まれる。

【0014】一般式(1) RMX<sub>3-n</sub> で示される具体的な化合物としては、以下の通りである。

(イ) シクロペンタジエニルバナジウムトリクロライドが挙げられる。そのモノ置換シクロペンタジエニルバナジウムトリクロライドとしては、例えばメチルシクロペンタジエニルバナジウムトリクロライド、エチルシクロペンタジエニルバナジウムトリクロライド、ブロビルシクロペンタジエニルバナジウムトリクロライド、イソブ

ロビルシクロベンタジエニルバナジウムトリクロライド、*tert*-ブチルシクロベンタジエニルバナジウムトリクロライド、(1,1-ジメチルプロビル)シクロベンタジエニルバナジウムトリクロライド、(1,1-ジメチルベンジル)シクロベンタジエニルバナジウムトリクロライド、(1-エチルプロビル)シクロベンタジエニルバナジウムトリクロライド、(1-エチル,1-メチルプロビル)シクロベンタジエニルバナジウムトリクロライド、(ジエチルベンジル)シクロベンタジエニルバナジウムトリクロライド、(トリメチルシリルシクロベンタジエニル)バナジウムトリクロライド、〔ビス(トリメチルシリル)シクロベンタジエニル〕バナジウムトリクロライドなどが挙げられる。

【0015】ジ置換シクロベンタジエニルバナジウムトリクロライドとしては、例えば(1,3-ジメチルシクロベンタジエニル)バナジウムトリクロライド、(1-メチル-3-エチルシクロベンタジエニル)バナジウムトリクロライド、(1-メチル-3-プロビルシクロベンタジエニル)バナジウムトリクロライド、〔1-メチル-3-ビス(トリメチルシリル)シクロベンタジエニル〕バナジウムトリクロライド、1-メチル-3-ビス(トリメチルシリルシクロベンタジエニル)バナジウムトリクロライド、(1-メチル-3-フェニルシクロベンタジエニル)バナジウムトリクロライド、(1-メチル-3-トリルシクロベンタジエニル)バナジウムトリクロライド、〔1-メチル-3-(2,6-ジメチルフェニル)シクロベンタジエニル〕バナジウムトリクロライド、(1-メチル-3-ブチルシクロベンタジエニル)バナジウムトリクロライドなどが挙げられる。

【0016】トリ置換シクロベンタジエニルバナジウムトリクロライドとしては例えば(1,2,3-トリメチルシクロベンタジエニル)バナジウムトリクロライド、(1,2,4-トリメチルシクロベンタジエニル)バナジウムトリクロライドなどが挙げられる。テトラ置換シクロベンタジエニルバナジウムトリクロライドとしては、例えば(1,2,3,4-テトラメチルシクロベンタジエニル)バナジウムトリクロライド、(1,2,3,4-テトラフェニルシクロベンタジエニル)バナジウムトリクロライドなどが挙げられる。ベンタ置換シクロベンタジエニルバナジウムトリクロライドとしては、例えば(ベンタメチルシクロベンタジエニル)バナジウムトリクロライド、(1,2,3,4-テトラメチル-5-フェニルシクロベンタジエニル)バナジウムトリクロライド、(1,2,3,4-テトラフェニル-5-メチルシクロベンタジエニル)バナジウムトリクロライドなどが挙げられる。

【0017】(ロ)インデニルバナジウムトリクロライドが挙げられる。その置換インデニルバナジウムトリクロライドとしては、例えば(2-メチルインデニル)バナジウムトリクロライド、(2-トリメチルインデニル)バナジウムトリクロライドなどが挙げられる。

【0018】(ハ)上記の(イ)～(ロ)の化合物の塩素原子をアルコキシ基、メチル基で置換したモノアルコキシド、ジアルコキシド、トリアルコキシドなどが挙げられる。例えばトリメチルシリルシクロベンタジエニルバナジウムトリ*tert*-ブキサイド、トリメチルシリルシクロベンタジエニルバナジウムトリ*iso*-ブロボキサイド、トリメチルシリルシクロベンタジエニルバナジウムジメトキシクロライド、トリメチルシリルシクロベンタジエニルバナジウムジ*tert*-ブキシクロライド、トリメチルシリルシクロベンタジエニルバナジウムジフェノキシクロライド、トリメチルシリルシクロベンタジエニルバナジウムジ*iso*-ブロキシクロライド、トリメチルシリルシクロベンタジエニルバナジウム*tert*-ブキシジクロライド、トリメチルシリルシクロベンタジエニルバナジウムフェノキシジクロライドなどである。そして、これらの塩素原子をメチル基で置換したジメチル体である。そして、更にこのジメチル体の塩素原子をアルコキシ基で置換したモノアルコキシ体、ジアルコキシ体である。モノクロル体をメチル基で置換した化合物が挙げられる。

【0019】(ニ)上記の(イ)～(ロ)の化合物の塩素原子をアミド基で置換したアミド体が挙げられる。例えば(トリメチルシリルシクロベンタジエニル)(トリスジエチルアミド)バナジウム、(トリメチルシリルベンタジエニル)(トリス*iso*-ブロビルアミド)バナジウム、(トリメチルシリルシクロベンタジエニル)(トリス*n*-オクチルアミド)バナジウム、(トリメチルシリルシクロベンタジエニル)(ビスジエチルアミド)バナジウムクロライド、(トリメチルシリルシクロベンタジエニル)(ビス*iso*-ブロビルアミド)バナジウムクロライド、(トリメチルシリルシクロベンタジエニル)(ビス*n*-オクチルアミド)バナジウムクロライド、(トリメチルシリルシクロベンタジエニル)(ジエチルアミド)バナジウムジクロライド、(トリメチルシリルシクロベンタジエニル)(*iso*-ブロビルアミド)バナジウムジクロライド、(トリメチルシリルシクロベンタジエニル)(*n*-オクチルアミド)バナジウムジクロライドなどである。そして、これらの塩素原子をメチル基で置換したメチル体である。

【0020】Rが炭化水素基、シリル基によって結合されたものが挙げられる。例えば(*tert*-ブチル)ジメチルシリル(*n*<sup>3</sup>-シクロベンタジエニル)バナジウムジクロライド、(*tert*-ブチルアミド)ジメチルシリル(トリメチル-*n*<sup>3</sup>-シクロベンタジエニル)バナジウムジクロライド、(*tert*-ブチルアミド)ジメチルシリル(テトラメチル-*n*<sup>3</sup>-シクロベンタジエニル)バナジウムジクロライドなどである。そして、これらの塩素原子をメチル基で置換したジメチル体である。そして、更にこのジメチル体の塩素原子をアルコキシ基で置換したモノアルコキシ体、ジアルコキシ体である。モノクロル体をメ

チル基で置換した化合物が挙げられる。

【0021】(イ)～(ニ)の塩素原子をアミド基で置換したアミド体が挙げられる。例えば、(トリメチルシリルシクロペニタジエニル)(トリスジエチルアミド)バナジウム、(トリメチルシリルシクロペニタジエニル)(トリスiso-プロビルアミド)バナジウム、(トリメチルシリルシクロペニタジエニル)(トリスn-プロビルアミド)バナジウム、(トリメチルシリルシクロペニタジエニル)(トリスn-オクチルアミド)バナジウム、(トリメチルシリルシクロペニタジエニル)(ビスジエチルアミド)バナジウムクロライド、(トリメチルシリルシクロペニタジエニル)(ビスiso-プロビルアミド)バナジウムクロライド、(トリメチルシリルシクロペニタジエニル)(ジチルアミド)バナジウムジクロライド、(トリメチルシリルシクロペニタジエニル)(iso-プロビルアミド)バナジウムジクロライド、(トリメチルシリルシクロペニタジエニル)(n-オクチルアミド)バナジウムジクロライドなどが挙げられる。これらの塩素原子をメチル基で置換したメチル体が挙げられる。

【0022】一般式(2)  $R_n MX_{3-n} \cdot L$  の中で、 $R$   $MX_1 \cdot L$  で表せる具体的な化合物としては、シクロペニタジエニルバナジウムジクロライド、メチルシクロペニタジエニルバナジウムジクロライド、(1,3-ジメチルシクロペニタジエニル)バナジウムジクロライド、(1-メチル-3-ブチルシクロペニタジエニル)バナジウムジクロライド、(ベンタメチルシクロペニタジエニル)バナジウムジクロライド、(トリメチルシリルシクロペニタジエニル)バナジウムジクロライド、[1,3-ジ(トリメチルシリル)シクロペニタジエニル]バナジウムジクロライド、インデニルバナジウムジクロライド、(2-メチルインデニル)バナジウムジクロライド、(2-メチルシリルインデニル)バナジウムジクロライド、フルオレニルバナジウムジクロライドなどのジクロライド体が挙げられる。上記の各化合物の塩素原子をメチル基で置換したメチル体も挙げられる。

【0023】 $R$  と  $X$  が炭化水素基、シリル基によって結合されたものも含まれる。例えば、(t-ブチルアミド)ジメチルシリル( $n^3$ -シクロペニタジエニル)バナジウムクロライド、(t-ブチルアミド)ジメチルシリル(テトラメチル- $n^3$ -シクロペニタジエニル)バナジウムクロライドなどのアミドクロライド体、或いはこれらの化合物の塩素原子をメチル基で置換したアミド体などが挙げられる。シクロペニタジエニルバナジウムジメトキサイド、シクロペニタジエニルバナジウムジiso-ブロボキサイド、シクロペニタジエニルバナジウムジtert-ブトキサイド、シクロペニタジエニルオキソバナジウムジフェノキサイド、シクロペニタジエニルバナジウムメトキシクロライド、シクロペニタジエニ

ルバナジウムiso-ブロボキシクロライド、シクロペニタジエニルバナジウムtert-ブトキシクロライド、シクロペニタジエニルバナジウムフェノキシクロライドなどのアルコキシド体が挙げられる。これらの化合物の塩素原子をメチル基で置換したジメチル体も挙げられる。(シクロペニタジエニル)(ビスジエチルアミド)バナジウム、(シクロペニタジエニル)(ビスジiso-ブロビルアミド)バナジウム、(シクロペニタジエニル)(ビスジn-オクチルアミド)バナジウムなどのビスアミド体が挙げられる。

【0024】一般式(2)  $R_n MX_{3-n} \cdot L$  の中で  $RMX_1 \cdot L$  で表せる具体的な化合物としては、シクロペニタジエニルバナジウムジクロライド・ビストリメチルfosfin錯体、シクロペニタジエニルバナジウムジクロライド・ビストリエチルfosfin錯体、(クロペニタジエニル)(ビスジiso-ブロビルアミド)トリメチルfosfin錯体、モノメチルシクロペニタジエニルバナジウムジクロライド・ビストリエチルfosfin錯体などのfosfin錯体があげられる。

【0025】一般式(2)  $R_n MX_{3-n} \cdot L$  の中で  $R_2 MX_1 \cdot L$  で表せる具体的な化合物としては、ジシクロペニタジエニルバナジウムクロライド、ビス(メチルシクロペニタジエニル)バナジウムクロライド、ビス(1,3-ジメチルシクロペニタジエニル)バナジウムクロライド、ビス(1-メチル-3-ブチルシクロペニタジエニル)バナジウムクロライド、ビス(ベンタメチルシクロペニタジエニル)バナジウムクロライド、ビス(トリメチルシリルシクロペニタジエニル)バナジウムクロライド、ビス[1,3-ジ(トリメチルシリル)シクロペニタジエニル]バナジウムクロライド、ジインデニルバナジウムジクロライド、ビス(2-メチルインデニル)バナジウムクロライド、ビス(2-メチルシリルインデニル)バナジウムクロライド、ジフルオレニルバナジウムクロライドなどのクロライド体が挙げられる。上記の各化合物の塩素原子をメチル基で置換したメチル体も挙げられる。シクロペニタジエニルバナジウムメトキサイド、ジシクロペニタジエニルバナジウムiso-ブロボキサイド、ジシクロペニタジエニルバナジウムtert-ブトキサイド、ジシクロペニタジエニルバナジウムフェノキサイド、ジシクロペニタジエニルジiso-ブロビルアミドバナジウム、ジシクロペニタジエニルジn-オクチルアミドバナジウムなどが挙げられる。

【0026】 $R$  が炭化水素基、シリル基によって結合されたものも含まれる。例えば、ジメチルビス( $n^3$ -シクロペニタジエニル)シランバナジウムクロライド、ジメチルビス(テトラメチル- $n^3$ -シクロペニタジエニル)シランバナジウムクロライドなどのクロライド体、或いはこれらの化合物の塩素原子をメチル基で置換したメチル体などが挙げられる。

【0027】 $R$  が炭化水素基、シリル基によって結合されたものも含まれる。例えば、ジメチルビス( $n^3$ -シクロペニタジエニル)シランバナジウムクロライド、ジメチルビス(テトラメチル- $n^3$ -シクロペニタジエニル)シランバナジウムクロライドなどのクロライド体、或いはこれらの化合物の塩素原子をメチル基で置換したメチル体などが挙げられる。

【0027】一般式(3) RM(O)X<sub>2</sub>で表せる具体的な化合物としては、シクロペニタジエニルオキソバナジウムジクロライド、メチルシクロペニタジエニルオキソバナジウムジクロライド、(1,3-ジメチルシクロペニタジエニル)オキソバナジウムジクロライド、(1-メチル-3-ブチルシクロペニタジエニル)オキソバナジウムジクロライド、(ベンタメチルシクロペニタジエニル)オキソバナジウムジクロライド、(トリメチルシリルシクロペニタジエニル)オキソバナジウムジクロライド、[1,3-ジ(トリメチルシリル)シクロペニタジエニル]オキソバナジウムジクロライド、インデニルオキソバナジウムジクロライド、(2-メチルインデニル)オキソバナジウムジクロライド、(2-メチルシリルインデニル)オキソバナジウムジクロライド、フルオレニルオキソバナジウムジクロライドなどが挙げられる。上記の各化合物の塩素原子をメチル基で置換したジメチル体も挙げられる。

【0028】RとXが炭化水素基、シリル基によって結合されたものも含まれる。例えば、(t-ブチルアミド)ジメチルシリル(η<sup>5</sup>-シクロペニタジエニル)オキソバナジウムクロライド、(t-ブチルアミド)ジメチルシリル(テトラメチル-η<sup>5</sup>-シクロペニタジエニル)オキソバナジウムクロライドなどのアミドクロライド体、或いはこれらの化合物の塩素原子をメチル基で置換したアミド体などが挙げられる。シクロペニタジエニルオキソバナジウムジメトキサイド、シクロペニタジエニルオキソバナジウムジiso-ブロボキサイド、シクロペニタジエニルオキソバナジウムtert-ブトキサイド、シクロペニタジエニルオキソバナジウムジフェノキサイド、シクロペニタジエニルオキソバナジウムメトキシクロライド、シクロペニタジエニルオキソバナジウムiso-ブロボキシクロライド、シクロペニタジエニルオキソバナジウムtert-ブトキシクロライド、シクロペニタジエニルオキソバナジウムフェノキシクロライドなどが挙げられる。これらの化合物の塩素原子をメチル基で置換したジメチル体も挙げられる。(シクロペニタジエニル)(ビスジエチルアミド)オキソバナジウム、(シクロペニタジエニル)(ビスジiso-ブロビルアミド)オキソバナジウム、(シクロペニタジエニル)(ビスジn-オクチルアミド)オキソバナジウムなども挙げられる。

【0029】(4) R<sub>2</sub>MX<sub>2</sub> (NR')で表せる具体的な化合物としては、シクロペニタジエニル(メチルイミド)バナジウムジクロライド、シクロペニタジエニル(フェニルイミド)バナジウムジクロライド、シクロペニタジエニル(2,6-ジメチルフェニルイミド)バナジウムジクロライド、シクロペニタジエニル(2,6-ジiso-ブロビルフェニルイミド)バナジウムジクロライド、(メチルシクロペニタジエニル)(フェニルイミド)バナジウムジクロライド、(メチルペニタメチル

シクロペニタジエニル)バナジウムジクロライド、(1,3-ジメチルシクロペニタジエニル(フェニルイミド)バナジウムジクロライド、(1-メチル-3-ブチルシクロペニタジエニル)(フェニルイミド)バナジウムジクロライド、(ベンタメチルシクロペニタジエニル)(フェニルイミド)バナジウムジクロライド、インデニル(フェニルイミド)バナジウムジクロライド、2-メチルインデニル(フェニルイミド)バナジウムジクロライド、フルオレニル(フェニルイミド)バナジウムジクロライドなどのジクロライドが挙げられる。

【0030】RとXが炭化水素基、シリル基によって結合されたものも含まれる。例えば、(t-ブチルアミド)ジメチルシリル(η<sup>5</sup>-シクロペニタジエニル)(フェニルイミド)バナジウムクロライド、(t-ブチルアミド)ジメチルシリル(テトラメチル-η<sup>5</sup>-シクロペニタジエニル)(フェニルイミド)バナジウムクロライドなどのアミドクロライド体、或いはこれらの化合物の塩素原子をメチル基で置換したアミド体などが挙げられる。Rが炭化水素基、シリル基によって結合されたものも含まれる。例えば、ジメチルビス(η<sup>5</sup>-シクロペニタジエニル)シラン(フェニルイミド)バナジウムクロライド、ジメチルビス(η<sup>5</sup>-シクロペニタジエニル)シラン(トリルイミド)バナジウムクロライド、ジメチル(テトラメチル-η<sup>5</sup>-シクロペニタジエニル)シラン(フェニルイミド)バナジウムクロライド、ジメチル(テトラメチル-η<sup>5</sup>-シクロペニタジエニル)シラン(トリルイミド)バナジウムクロライドなどのアミドクロライド体、或いはこれらの化合物の塩素原子をメチル基で置換したアミド体などが挙げられる。シクロペニタジエニルバナジウム(フェニルイミド)ジメトキサイド、シクロペニタジエニルオキソバナジウム(フェニルイミド)ジiso-ブロボキサイド、シクロペニタジエニルバナジウム(フェニルイミド)(iso-ブロボキシ)クロライド、(シクロペニタジエニル)(ビスジエチルアミド)バナジウム(フェニルイミド)、(シクロペニタジエニル)(ビスiso-ブロビルアミド)バナジウム(フェニルイミド)などが挙げられる。

【0031】この発明の(b)成分のうち、非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物を構成する非配位性アニオンとしては、例えば、テトラ(フェニル)ボレート、テトラ(フルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ジフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(トリフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(テトラメチルフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(トリイル)ボレート、テトラ(キシリル)ボレート、テトラ(キシリル)ボレート、(トリフェニル、ベンタフルオロフェニル)ボレート、[トリス(ベンタフルオロフェニル)フェニル]ボレート、トリデカハイドライド-7,8-ジカルバウ

テトラキス(ジフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(トリフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(テトラメチルフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(トリイル)ボレート、テトラ(キシリル)ボレート、テトラ(キシリル)ボレート、(トリフェニル、ベンタフルオロフェニル)ボレート、[トリス(ベンタフルオロフェニル)フェニル]ボレート、トリデカハイドライド-7,8-ジカルバウ

13

ンデカボレート、テトラフルオロボレートなどが挙げられる。

【0032】一方、カチオンとしては、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスフォニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどを挙げることができる。カルボニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ置換フェニルカルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンを挙げができる。トリ置換フェニルカルボニウムカチオンの具体例としては、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオンなどを挙げができる。アンモニウムカチオンの具体例としては、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン、N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアンモニウムカチオン、ジ(iso-プロピル)アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどを挙げができる。ホスフォニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルfosfoniumカチオン、トリ(メチルフェニル)fosfoniumカチオンなどのトリアリールfosfoniumカチオンなどを挙げができる。

【0033】そして、イオン性化合物としては、前記の非配位性アニオン及びカチオンの中から任意に選択して組み合わせたものを、好ましく用いることができる。なかでもイオン性化合物としては、トリチルテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラ(フルオロフェニル)ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、1, 1'-ジメチルフェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどが好ましい。イオン性化合物を単独で用いてもよく、2種以上を組合せて使用してもよい。

【0034】この発明の(b)成分としてアルミノキサンを使用してもよい。アルミノキサンとしては、一般式(化1、化2)が直鎖状のものや環状のものが挙げられる(R"は炭素数1~10の炭化水素基であり、一部をハロゲン原子及び又はアリコキシル基で置換されたもの、nは重合度であり2以上の整数を示す)。特にR"はメチルであるメチルアルミノキサンでnが5以上、好ましくは10以上のものが利用される。上記のアルミノキサン類には若干のアルキルアルミニウム化合物が混入していても差し支えない。

【0035】

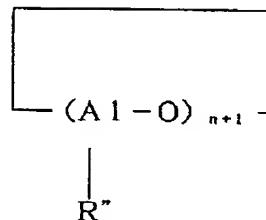
【化1】

10

14  
 $R'' - (A1-O)_n - A1R''_2$

↓  
 R''

【0036】  
 【化2】



【0037】この発明において(a)成分及び(b)成分に、更に(c)成分として周期表第1~3族元素の有機金属化合物を組合せた触媒系を使用してもよい。

20 (c)成分の添加により重合活性が向上する。周期表第1~3族元素の有機金属化合物としては、有機アルミニウム化合物、有機リチウム化合物、有機マグネシウム化合物、有機亜鉛化合物、有機ホウ素化合物などが挙げられる。又、これらの有機金属ハロゲン化合物、水素化有機金属化合物も含まれる。また有機金属化合物を2種以上併用することができる。(c)成分の具体的な化合物としては、トリメチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロライド、トリエチルアルミニウム、セスキエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、セスキエチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、メチルリチウム、ブチルリチウム、フェニルリチウム、ベンジルリチウム、ネオベンチルリチウム、トリメチルシリルメチルリチウム、ビストリメチルシリルメチルリチウム、ジブチルマグネシウム、ブチルマグネシウムクロライド、ジヘキシルマグネシウム、エチルマグネシウムクロライド、ジエチル亜鉛、ジメチル亜鉛、トリフッ化ホウ素、トリフェニルホウ素などを挙げることができる。更に、エチルマグネシウムクロライド、ブチルマグネシウムクロライド、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、セスキエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどの有機金属ハロゲン化合物、ジエチルアルミニウムハイドライド、セスキエチルアルミニウムハイドライドなどの水素化有機金属化合物素などを挙げができる。有機金属化合物は2種類以上併用することができる。また、(b)成分としてイオン性化合物を用いる場合は、(c)成分として前記のアルミノキサンを組合せて

50

使用してもよい。

【0038】各触媒成分の配合割合は、各種条件により異なるが、(a)成分のメタロセン錯体と(b)成分のアルミノキサンとのモル比は、好ましくは1:1~1:10,000、より好ましくは1:1~1:5,000である。(a)成分のメタロセン型錯体と(b)成分のイオン性化合物とのモル比は、好ましくは1:0.1~1:10、より好ましくは1:0.2~1:5である。(a)成分のメタロセン型錯体と(c)成分の有機金属化合物とのモル比は、好ましくは1:0.1~1:1,000、より好ましくは1:0.2~1:500である。

【0039】触媒成分の添加順序は、特に制限はないが、例えば次の順序で行うことができる：

①重合モノマーと(b)成分との接触混合物にメタロセン型錯体を添加する。  
②重合モノマーと(b)成分及び(c)成分を任意の順序で添加した接触混合物にメタロセン型錯体を添加する。

③重合モノマーと(c)成分の接触混合物に(b)成分、次いでメタロセン型錯体を添加する。

④重合モノマーにメタロセン型錯体と(b)成分を任意の順序で接触させた混合物を添加する。尚、H C - H V B Rの分子量調節剤としては、水素を使用するのが経済的であり、重合方法としては、特に制限はなく、塊状重合や溶液重合などを適宜目的に合わせて行えばよい。溶媒として脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素やこれらのハロゲン化炭化水素を適宜目的に合わせて行えばよく、2種以上組合せて用いてもよい。

【0040】上記の方法によって得られたH C - H V B Rとスチレン系モノマーによる耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物の製造方法について説明する。この発明の目的にかなうものであればバッチ式でも連続的製造方法でもよく特に限定されない。スチレン系モノマーとしては、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレンのようなアルキル置換スチレン、クロルスチレンのようなハロゲン置換スチレンなど、従来耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物製造用として知られているスチレン系モノマーの1種又は2種以上の混合物が用いられる。これらのなかで好ましいのはスチレンである。ゴム状ポリマーとしては、前記の(a)周期表第5族遷移金属化合物のメタロセン型錯体、及び(b)非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物及び/又はアルミノキサンからなる触媒系で得られるH C - H V B R構造を有するブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、イソブレン-ブタジエンゴム、ニトリル-ブタジエンゴムなどを挙げることができる。好ましくはブタジエンゴムである。

【0041】この発明において上記のスチレン系モノマーとゴム状ポリマーとを主体とする原料溶液は完全混合

型反応器において重合されるが、完全混合型反応器としては、原料溶液が反応器において均一な混合状態を維持するものであればよく、好ましいものとしてはヘリカルリボン、ダブルヘリカルリボン、アンカーなどの型の攪拌翼が挙げられる。ヘリカルリボンタイプの攪拌翼にはドラフトチューブを取り付けて、反応器内の上下循環を一層強化することが好ましい。

【0042】この発明の耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物には、製造時や製造後に適宜必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤などの安定剤、離型剤、滑剤、着色剤、各種充填剤及び各種の可塑剤、高級脂肪酸、有機ボリシロキサン、シリコーンオイル、難燃剤、帯電防止剤や発泡剤などの公知の添加剤を添加してもよい。この発明の耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物は、射出成形、押出成形、真空成形などの公知の成形方法により各種の成形品を得ることが可能であり、例えば家庭電気部品、OA機器部品、食品容器や包装容器などに用いることができる。

【0043】

20 【実施例】以下、参考例、実施例及び比較例を示して、この発明について具体的に説明するが、この発明の要件を満足しうるよう配慮しているかぎり、特にこれらによって制約されるものではない。参考例、実施例及び比較例において、得られたゴム状ポリマーのムーニー粘度、ミクロ構造及びスチレン溶液粘度、耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物のゴム状ポリマー含有率、ゴム粒子径、アイソット及びデュポン衝撃強度及び光沢は以下のようにして測定した。

ムーニー粘度：J I S K 6 3 0 0 に従い、ゴムのムーニー粘度  $M L_{1,1}$  (100°C) を測定した。

ミクロ構造：赤外吸収スペクトル分析法によって、H a m p t o n 法より求めたシス-1,4構造；740 cm<sup>-1</sup>、ビニル構造；911 cm<sup>-1</sup>、トランス-1,4構造；967 cm<sup>-1</sup>の分子吸光係数からミクロ構造を算出した。

スチレン溶液粘度：5 g のゴム状ポリマーを95 g のスチレンモノマーに溶解して25°Cで測定した溶液粘度(5% SV)をセンチポイズ(c p)で示した。

ゴム状ポリマー含有率：熱分解ガスクロマトグラフィー法で0.5 g の耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物を590°Cで熱分解させて生成したガスを水素炎イオン化検出器にて分析して、ブタジエンとスチレンのピーク面積比を求め、予め作成した検量線と比較して求めた。

ゴム粒子径：耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物をジメチルフォルムアミドに溶解させ、樹脂中のマトリックスを形成するポリスチレン部分のみを溶解させ、その溶液の一部を日科機製のコールターカウンター装置、TA-2型を使って溶媒ジメチルフォルムアミドと分散剤チオシアニ酸アンモニウムからなる電解液に分散させて、得られた体積平均粒子径をゴム粒子径とした。

アイソット衝撃強度：J I S K 7 1 1 0 (ノッチ付) に従って測定した。

デュポン衝撃強度：デュポン式落錘試験機による50% 破壊エネルギーで示した。

光沢：J I S Z 8 7 4 2 (入射角60°) に準拠して光沢を測定した。

【0044】〔参考例1〕窒素置換した攪拌機付5リットルのオートクレーブに30wt%の1, 3-ブタジエンを含有するトルエン溶液(1, 3-ブタジエン: 81.4g)3.5リットルを導入した。次いで水素ガスを導入して、表1の圧力だけ高くした。30°Cで3分かけてトリエチルアルミニウム2.25m-molを、次いでトリチルテトラ(バーフルオロフェニル)ボレート0.066m-mol、シクロペンタジエニルバナジウムトリクロライド0.044m-mol連続して添加して40°Cで30分間重合した。重合条件を表1に、得られた\*

10

\* ポリブタジエンの<sup>13</sup>C-NMRスペクトルからの測定結果から算出されるダイアド連鎖の含有率、1, 2構造と1, 4構造の分布状態を表すパラメーターのβ値を表2に、重合結果を表3に示した。

【0045】〔参考例2〕触媒量及び水素ガスを表1の通りに変更した以外は参考例1と同様にして重合した。得られた結果を表2及び表3に示した。

【0046】〔参考例3~4〕8リットルのオートクレーブを使用して1, 3-ブタジエンを20wt%含有するトルエン溶液(1, 3-ブタジエン: 81.4g)5リットル、触媒量及び水素ガスを表1の通りに変更した以外は参考例1と同様にして重合した。得られた結果を表2及び表3に示した。

【0047】

【表1】

参考例	重合条件						
	BD wt%	TEA m-mol	Ph,CB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> m-mol	CpVC1s m-mol	H <sub>2</sub> kgG/cm <sup>2</sup>	Temp. °C	Time min.
1	30	2.25	0.066	0.044	0.70	40	30
2	30	2.25	0.053	0.035	0.55	40	23
3	20	2.25	0.045	0.030	0.20	40	60
4	20	2.25	0.033	0.022	0.09	40	60

【0048】

【表2】

13C-NMRによる ミクロ構造と連鎖構造	参考例			
	1	2	3	4
<u>ミクロ構造(%)</u>				
シス-1, 4	86.1	86.8	87.6	86.0
トランス-1, 4	1.9	2.0	1.9	2.0
1, 2	12.0	11.2	10.5	12.0
<u>ダイアッド連鎖(%)</u>				
(シス-1, 4) (1, 2)	11.0	10.4	9.8	11.1
(1, 2) (シス-1, 4)	10.0	9.6	9.1	10.0
(トランス-1, 4) (1, 2)	0	0	0	0
(1, 2) (トランス-1, 4)	0.9	0.8	0.8	0.8
(シス-1, 4) (1, 4)	75.2	76.5	77.9	75.1
(トランス-1, 4) (1, 4)	1.9	1.9	2.0	2.1
(1, 2) (1, 2)	1.0	0.8	1.0	1.0
<u>構造含有率(%)</u>				
P <sub>1,2</sub>	0.120	0.112	0.105	0.120
P <sub>1,4</sub>	0.880	0.888	0.895	0.219
P <sub>1,2-1,4</sub>	0.219	0.208	0.197	0.219
<u>分布パラメーター</u>				
B	1.04	1.05	1.05	1.04

参考例	重合結果						
	Conv.	ミクロ構造 %		5%SV	5%SV/ML <sub>1,4</sub>		
	%	Cis	Trans	Vinyl	c.p.s		
1	5.3	88.8	1.6	9.6	5.2	4.0	
2	4.7	88.8	1.6	9.5	7.8	3.9	
3	4.6	89.0	1.8	9.2	3.3	3.3	
4	2.9	88.7	1.6	9.6	15.3	4.1	
5 <sup>a</sup>		95.8	1.8	2.4	4.1	1.4	
6 <sup>b</sup>		96.9	1.3	1.8	6.2	1.6	
7 <sup>c</sup>		33.9	55.4	10.7	8.4	2.5	

a : 高シスBR b : 高シスBR c : 低シスBR

【0050】〔実施例1～4-1～4-4〕攪拌機付1.5リットルのオートクレーブを窒素ガスで置換し、スチレン46.5gと表1に示す参考例1～4で製造したHC-HVBRの各3.5g（ゴム7重量部）を加えて溶解した。次いでn-ドデシルメルカプタン0.15gを加えて、135°Cで表3に示した条件で攪拌しながらスチレンの転化率が30%になるまで1時間半予備重合した。次に、この予備重合液に0.5wt%ポリビニルアルコール水溶液50.0ミリリットルを注入し、ベンゾイルパーオキサイド1.0g（0.2重量部）及びジクミルパーオキサイド1.0g（0.2重量部）を加えて100°Cで2時間、125°Cで3時間、140°Cで2時間攪拌下に連続的に重合した。室温に冷却して重合反応混合物からビーズ状のポリマーをろ過し、水洗・乾燥した。こ

れを押出機でペレット化して耐衝撃性スチレン系樹脂組成物45.0gを得た。得られた耐衝撃性スチレン系樹脂組成物をそれぞれ射出成形して物性測定用試験片を作成して表4に示す物性を測定した。それらの結果を表4に示した。

【0051】〔比較例1-1、1-2～3-1、3-2〕表2に示した参考例5～7を使用して、予備重合時の攪拌速度を変更した以外は、実施例1～4と同様に重合して耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物を製造した。これを射出成形して物性測定用試験片を作成し、目的の物性を測定して、それらの結果を表4に示した。

【0052】

【表4】

予備 重合 搅拌 速度 rpm	ゴム状ボ リマー含 り率 %	物性測定結果				
		ゴム	Izod衝撃 強度	Dupont 衝撃度	光沢	
		粒子径 μm	Kg·cm/cm	Kg·cm	%	
実1	500	7	1.86	9.8	39.2	76
	2	500	7	2.34	8.9	38.1
施3-1	500	7	1.30	10.1	39.6	80
3-2	600	7	1.02	10.3	40.3	90
4-1	800	15	1.25	12.5	41.1	89
例4-2	500	7	2.97	8.1	37.8	58
4-3	700	7	1.13	10.5	39.9	91
4-4	500	5	1.26	9.3	34.1	92
比1-1	550	7	1.85	10.2	37.4	69
1-2	700	7	1.11	10.7	37.7	83
較2	550	7	2.35	9.4	36.5	62
3-1	500	7	2.36	8.1	39.6	59
例3-2	700	7	1.10	9.2	40.2	82

比較例1～3は表3の参考例5～7に相当する

【0053】

【発明の効果】この発明におけるHC-HVBRは、シス-1, 4構造が65～95%、ビニル構造30～4%で構成された高シス-高ビニルポリブタジエンであるた

め、このHC-HVBRを用いて得られる耐衝撃性スチレン樹脂組成物は、アイゾット耐衝撃性と面衝撃性が同時に改善されると共に、光沢性能が著しく改善された耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物である。